

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

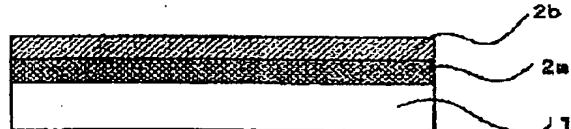
PUBLICATION NUMBER : 2003276111  
PUBLICATION DATE : 30-09-03

(a)



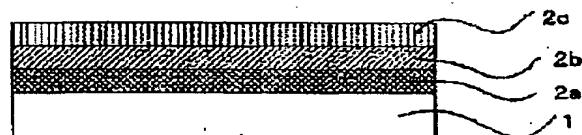
APPLICATION DATE : 26-03-02  
APPLICATION NUMBER : 2002086831

(b)



INT.CL. : B32B 9/00 B32B 5/14 C23C 16/42

(c)



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film which can be manufactured in simple processes, and which has good adhesive properties to a base and has water repellency on a surface.

SOLUTION: The laminated film comprises the base 1 formed of an organic material, and a silicon oxide film 2 formed on one side surface or both side surfaces of the base. In this film, concentrations of oxygen atoms on both surfaces of an inner surface of the film at the base side and an outer surface of the outside of the film are less than that of the oxygen atoms on a central part.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]A laminated film which is provided with the following and characterized by being formed so that concentration of an oxygen atom in an internal surface by the side of a substrate of said oxidized silicon film and both the surfaces of an outside outside surface may become low to concentration of an oxygen atom in the central part.

A substrate formed with organic materials.

An oxidized silicon film formed in one side or both sides of said substrate.

[Claim 2]The laminated film according to claim 1 in which concentration of an oxygen atom in an internal surface and an outside surface of said oxidized silicon film is characterized by being within the limits of 0–100 to the Si atomic number 100.

[Claim 3]The laminated film according to claim 1 or 2 in which concentration of an oxygen atom in the central part of said oxidized silicon film is characterized by being within the limits of 150–200 to the Si atomic number 100.

[Claim 4]The laminated film according to claim 3 in which thickness of a field whose concentration of said oxygen atom is within the limits of 150–200 to the Si atomic number 100 is characterized by being formed in the central part of said oxidized silicon film within the limits of 10 nm – 500 nm.

[Claim 5]A laminated film which is provided with the following and characterized by being formed so that concentration of a carbon atom in an internal surface by the side of a substrate of said oxidized silicon film and both the surfaces of an outside outside surface or a fluorine atom may become high to concentration of a carbon atom in the central part, or a fluorine atom.

A substrate formed with organic materials.

An oxidized silicon film formed in one side or both sides of said substrate.

[Claim 6]The laminated film according to claim 5 in which concentration of a carbon atom in an internal surface and an outside surface of said oxidized silicon film or a fluorine atom is characterized by being within the limits of 100–400 to the Si atomic number 100.

[Claim 7]The laminated film according to claim 5 or 6 in which concentration of a carbon atom in the central part of said oxidized silicon film or a fluorine atom is characterized by being 50 or less to the Si atomic number 100.

[Claim 8]A laminated film given in one from claim 1, wherein said oxidized silicon film is formed by plasma CVD method to claim 7 of claims.

[Claim 9]A laminated film given in one from claim 1, wherein change of concentration of said oxygen atom, a carbon atom, or a fluorine atom is continuous to claim 8 of claims.

[Claim 10]A laminated film given in one from claim 1, wherein thickness of said oxidized silicon film is within the limits of 15 nm – 1000 nm to claim 9 of claims.

[Claim 11]A laminated film given in one from claim 1, wherein oxygen permeability is below  $2\text{cc} [\text{/m}]^2/\text{day}$  and moisture vapor transmission is below  $2\text{g} [\text{/m}]^2/\text{day}$  to claim 10 of claims.

[Claim 12]A laminated film given in one from claim 1, wherein an angle of contact with water on said surface of an oxidized silicon film is not less than (measurement temperature of 23 \*\*) 60

degrees to claim 11 of claims.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention relates to the laminated film which consists of laminating the oxidized silicon film in which the oxygen densities of a surface part and the central part differ on the substrate formed with organic materials, such as a resin film, and which can be used for a gas barrier film etc.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**Forming an oxidized silicon film on a resin film, and using for uses, such as a gas barrier property film, conventionally, is known. In order that such a gas barrier film may prevent the influence of oxygen, a steam, etc. which mainly become the cause of changing the quality of contents, In order to avoid that it is used as wrapping, such as foodstuffs and drugs, or the element currently formed in a liquid crystal display panel, an EL display panel, etc. touches and carries out performance degradation to oxygen or a steam, it is used as package materials, such as an electron device.

**[0003]**As for the film which has such gas barrier property, it is common to take the composition which forms a gas barrier layer in one side or both sides of a resin film base. And the method of forming the gas barrier film concerned by various methods, such as a CVD method and PVD, is known. (For example, JP,8-176326,A, JP,11-309815,A, JP,2000-6301,A, etc.). Especially plasma CVD method has the advantage that an oxidized silicon film and an aluminum oxide film excellent in gas barrier property and flexibility can be formed without giving a thermal damage to a polymers resin base material.

**[0004]**However, the surface of the substrate formed with organic materials, such as a resin film, had the problem that the adhesion between an oxidized silicon film and a base material surface was bad, and a crack entered easily when forming an oxidized silicon film in a base material surface, since it is uneven with the characteristic of organic materials. Although pretreatment aiming at equalization of a base material surface, the method of providing a glue line further, etc. were known as a means to solve this problem, since it said that an increase and cost of a routing counter started, there was a problem.

**[0005]**When the above oxidized silicon films are used as a gas barrier property film, as gas barrier property, When used for the use which only has the oxygen permeability (OTR) about 2 cc/m<sup>2</sup>/day, and the moisture vapor transmission (WVTR) about 2 g/m<sup>2</sup>/day, and needs higher gas barrier property, it was still insufficient.

**[0006]**Since the surface was hydrophilic nature, such an oxidized silicon film had the problem that the further improvement in oxygen permeability (OTR) or moisture vapor transmission (WVTR) was difficult. That is, generally it is supposed that the above-mentioned oxygen permeability (OTR) and moisture vapor transmission (WVTR) are determined by the diffusion coefficient of the adsorptivity and the gas barrier layer itself to the water on the surface of a gas barrier layer. Here, the above-mentioned oxidized silicon films are extremely contributed to gas barrier property in respect of a diffusion coefficient. However, the vacuum evaporation film of inorganic oxides, such as an oxidized silicon film, is hydrophilic nature, and, therefore, water tended to stick to it on the surface, therefore there was usually a problem of having an adverse

effect on gas barrier property. The method of providing a water-repellent layer in the surface of a gas barrier layer as a method of solving this problem, etc. are proposed. However, there was a problem that an increase and cost of a routing counter started also about these.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it can manufacture at a simple process, and an adhesive property with a substrate is good and offer of the laminated film in which the oxidized silicon film which has water repellence was formed in the surface is desired.

[0008]

[A means for a technical problem to be solved] The substrate formed with organic materials so that this invention might be indicated to claim 1, It has the oxidized silicon film formed in one side or both sides of the above-mentioned substrate, and the laminated film currently forming so that the concentration of the oxygen atom in the internal surface by the side of the substrate of the above-mentioned oxidized silicon film and both the surfaces of an outside outside surface may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part is provided.

[0009] According to this invention, by being formed so that the concentration of the oxygen atom in the outside surface of the outside of the above-mentioned oxidized silicon film may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part, the adsorptivity of the water in a membrane surface falls and it becomes possible to raise membranous water repellence. By being formed so that the concentration of the oxygen atom in the internal surface by the side of the substrate of the above-mentioned oxidized silicon film may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part, For example, it also becomes possible to introduce the atom which raises the adhesion over substrates, such as a carbon atom, and it becomes possible to raise an adhesive property with a substrate of it by this. In an internal surface and an outside surface, since impurities, such as a carbon atom, exist, the flexibility as a film improves by cutting a siloxane network selectively.

[0010] In the invention indicated to above-mentioned claim 1, it is preferred that the concentration of the oxygen atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film is within the limits of 0–100 to the Si atomic number 100 so that it may indicate to claim 2. When the concentration of the oxygen atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film is in a mentioned range, It is because it becomes possible to become possible to contain atoms other than oxygen, for example, a carbon atom, comparatively so much in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film, and to, raise the water repellence of an outside surface as a result, and to raise the adhesion over the substrate of an internal surface. It is because flexibility improves for the reason mentioned above.

[0011] In the invention indicated to above-mentioned claim 1 or claim 2, it is preferred that the concentration of the oxygen atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film is within the limits of 150–200 to the Si atomic number 100 so that it may indicate to claim 3. The concentration of the oxygen atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film becomes possible [ using the oxidized silicon film of the central part as a  $\text{SiO}_2$  / with few impurities /-like film ] by being in a mentioned range. It is because this enables it to give gas barrier property with intensity to a laminated film.

[0012] It is preferred that the thickness of the field whose concentration of the above-mentioned oxygen atom is within the limits of 150–200 to the Si atomic number 100 is formed in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film within the limits of 10 nm – 500 nm in an invention given in above-mentioned claim 3 so that it may indicate at claim 4. It becomes possible from the concentration of the oxygen atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film being in a mentioned range, and the thickness being in a mentioned range to consider it as a laminated film with higher gas barrier property. It is because combination of oxygen and silicon has high intensity, so it becomes possible to consider it as a laminated film with high intensity.

[0013] The substrate formed with organic materials so that this invention might be indicated to claim 5, Have the oxidized silicon film formed in one side or both sides of the above-mentioned

substrate, and the concentration of the carbon atom in the internal surface by the side of the substrate of the above-mentioned oxidized silicon film and both the surfaces of an outside outside surface or a fluorine atom. The laminated film currently forming so that it may become high to the concentration of the carbon atom in the central part or a fluorine atom is provided. [0014]By according to this invention, being formed so that the concentration of the carbon atom in the outside surface of the outside of the above-mentioned oxidized silicon film or a fluorine atom may become high to the concentration of the carbon atom in the central part, or a fluorine atom, The adsorptivity of the water in a membrane surface falls and it becomes possible to raise membranous gas barrier property. By being formed so that the concentration of the carbon atom in the internal surface by the side of the substrate of the above-mentioned oxidized silicon film or a fluorine atom may become high to the concentration of the carbon atom in the central part, or a fluorine atom, It becomes possible to raise adhesion to the substrate currently formed with organic materials, and it becomes possible to use an adhesive property as the laminated film which improved. Since a carbon atom and a fluorine atom exist in an internal surface and an outside surface so much in comparison, the siloxane network by silicon and oxygen is cut, and membranous flexibility improves.

[0015]In the invention indicated to above-mentioned claim 5, it is preferred that the concentration of the carbon atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film or a fluorine atom is a laminated film characterized by being within the limits of 100–400 to the Si atomic number 100 as indicated to claim 6.

[0016]It is because it becomes possible to raise improvement and the water repellence of an outside surface and flexibility improves the adhesive property to the substrate of an internal surface further, when the concentration of the carbon atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film or a fluorine atom is in a mentioned range.

[0017]In above-mentioned claim 5 or the invention according to claim 6, it is preferred that the concentration of the carbon atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film or a fluorine atom is 50 or less to the Si atomic number 100 so that it may indicate to claim 7. When the concentration of the carbon atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film and a fluorine atom is below a mentioned range, it becomes possible to use the central part as a  $\text{SiO}_2$  [ with few impurities ]-like oxidized silicon film. Thereby, he is \*\* et al.

who can give gas barrier property and intensity to a laminated film.

[0018]In an invention given in one from above-mentioned claim 1 to claim 7 of claims, the above-mentioned oxidized silicon film provides the laminated film forming by plasma CVD method so that it may indicate to claim 8. By forming the above-mentioned oxidized silicon film with plasma CVD method, it is because it becomes possible to form a film, without giving a thermal damage to a substrate. It is because it becomes possible to perform comparatively easily adjustment of the ingredient rate of the above-mentioned oxidized silicon film, etc.

[0019]In an invention given in one from above-mentioned claim 1 to claim 8 of claims, it is preferred that change of the concentration of the above-mentioned oxygen atom, a carbon atom, or a fluorine atom is continuous so that it may indicate at claim 9. It is because it can give the intensity of an oxidized silicon film that change of the concentration of an oxygen atom, a carbon atom, and a fluorine atom is continuous.

[0020]In an invention given in one from above-mentioned claim 1 to claim 9 of claims, it is preferred that the thickness of the above-mentioned oxidized silicon film is within the limits of 15 nm – 1000 nm so that it may indicate at claim 10. It is because it is difficult to form the film is uniform when the thickness of the above-mentioned oxidized silicon film is thinner than a mentioned range, and a crack etc. enter easily and it is not desirable, when thickness is thicker than a mentioned range.

[0021]In an invention given in one from above-mentioned claim 1 to claim 10 of claims, it is preferred that the oxygen permeability of the above-mentioned laminated film is below 2  $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ , and moisture vapor transmission is below 2  $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$  as indicated to claim 11. The oxygen permeability and moisture vapor transmission of the above-mentioned laminated film are because it becomes possible to use a laminated film as a gas barrier film by being in a mentioned

range.

[0022]In an invention given in one from above-mentioned claim 1 to claim 11 of claims, it is preferred that an angle of contact with the water on the above-mentioned surface of an oxidized silicon film is not less than (measurement temperature of 23 \*\*) 60 degrees so that it may indicate at claim 12. By carrying out an angle of contact with the water on the above-mentioned surface of an oxidized silicon film into a mentioned range, it is because it becomes possible to use a laminated film as the \*\*\* water screen. It is because gas barrier property can also improve.

[0023]

[Embodiment of the Invention]The laminated film of this invention has the substrate formed with organic materials, and the oxidized silicon film formed in one side or both sides of said substrate, and the concentration of the oxygen atom in said oxidized silicon film, a carbon atom, and also a fluorine atom An internal surface and an outside surface, It has the feature at the point of having made it changing in the central part.

[0024]Hereafter, each element which constitutes the laminated film of such this invention is explained, respectively.

[0025]A. The oxidized silicon film in oxidized silicon film this invention is an oxidized silicon film generally formed to one side or both sides of a substrate which are mentioned later by the vacuum deposition method. The oxidized silicon film in such this invention is characterized by the point of having established the density difference of an oxygen atom etc., in the internal surface by the side of a substrate and an outside outside surface, and the central part. Hereafter, this oxidized silicon film is explained.

[0026](Concentration) In this invention, the internal surface of the above-mentioned oxidized silicon film means the surface portion which touches the substrate mentioned later, and means the surface portion of the side to which the outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film touches the exterior of an internal surface and an opposite hand.

[0027]Concentration of the oxygen atom in the oxidized silicon film in this invention is characterized by being formed so that the concentration of the oxygen atom in an internal surface and both the surfaces of an outside surface may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part. Besides in the internal surface and outside surface of an account oxidized silicon film, that the concentration of an oxygen atom is low to the central part shows that atoms other than oxygen contain comparatively so much in an internal surface and an outside surface.

[0028]In this invention, 0-100, and that it is especially within the limits of 0-50 have the preferred concentration of the oxygen atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film to the Si atomic number 100 here. In the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film, since it is within the limits which the concentration of the oxygen atom mentioned above, and atoms other than an oxygen atom exist and the siloxane network is selectively cut in the internal surface and the outside surface, the flexibility as a film improves.

[0029]As for atoms other than the oxygen contained in an internal surface and an outside surface in this invention, it is preferred that they are a carbon atom or a fluorine atom. The carbon atom is contained in the oxidized silicon film with the gestalt of the alkyl group ( $\text{CH}_x$ ;  $x=1-3$ ) here. 100-400, and that it is especially within the limits of 150-400 have the preferred concentration of the carbon atom in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film, or a fluorine atom to the Si atomic number 100.

[0030]When the substitute of an oxygen atom is a carbon atom or a fluorine atom and those concentration contains within the limits of the above in the internal surface mentioned above, It is because it becomes possible to raise adhesion to the substrate currently formed with organic materials and becomes possible to use the adhesive property of a substrate and the above-mentioned oxidized silicon film as the laminated film which improved.

[0031]In the outside surface mentioned above, when the concentration of an oxygen atom is in a mentioned range, the adsorptivity of the water in a membrane surface falls. In the outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film, the substitute of an oxygen atom is a

carbon atom or a fluorine atom, The carbon atom or fluorine atom which is hydrophobicity instead of is because it becomes possible to raise more the water repellence on the above-mentioned surface of an oxidized silicon film by containing by the concentration of the mentioning [ above ]-to outside surface of above-mentioned oxidized silicon film range. [ the oxygen atom which is hydrophilic nature ]

[0032]Next, the central part of the above-mentioned oxidized silicon film is explained. The thing of the portion except the outside surface and internal surface in which the above-mentioned oxidized silicon film mentioned above the central part of the above-mentioned oxidized silicon film in this invention is said.

[0033]In this invention, 150–200, and that it is especially within the limits of 180–200 have the preferred concentration of an oxygen atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film to the Si atomic number 100. In the case where the above-mentioned oxidized silicon film contains a carbon atom or a fluorine atom, it is preferred that the concentration of the carbon atom in the central part or a fluorine atom is especially within the limits of 0–20 50 or less to the Si atomic number 100. The concentration of the oxygen atom in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film becomes possible [ using the above-mentioned oxidized silicon film as the film which has the  $\text{SiO}_2^-$ / with few impurities /-like central part ] by being within the limits mentioned above. When the above-mentioned oxidized silicon film contains a carbon atom or a fluorine atom, and the concentration of the carbon atom of the central part or a fluorine atom is below a mentioned range, it can be said that an oxidized silicon film is a film which has the  $\text{SiO}_2^-$ -like central part like the above. Generally, when impure substances, such as a carbon atom, mix in an oxidized silicon film, in the formed oxidized silicon film, a rough next door, oxygen permeability, and moisture vapor transmission become large. Since the siloxane network which consists of oxygen and silicon which are a firm combination is cut, intensity becomes weak. Here, in this invention, by being in a mentioned range, the central part is a  $\text{SiO}_2^-$ -like film and the oxygen atom concentration of the central part of the above-mentioned oxidized silicon film becomes possible [ holding grant and intensity ] about gas barrier property at an oxidized silicon film.

[0034]In the central part of the above-mentioned oxidized silicon film in this invention, the concentration of an oxygen atom, It is preferred that 10 nm – 500 nm of thickness of 150–200, and the field that is especially within the limits of 180–200 is especially formed in the central part of the above-mentioned oxidized silicon film within the limits of 25 nm – 250 nm to the Si atomic number 100. The central part of the above-mentioned oxidized silicon film becomes possible [ considering it as the film which has the further outstanding gas barrier property ] by having the thickness within the limits which mentioned above the oxidized silicon film which is within the limits of the concentration mentioned above. It is because it has the thickness of the above [ a strong combination of a siloxane network ] within the limits, so it becomes possible to consider it as a laminated film with high intensity.

[0035]In this invention, it is preferred in the above-mentioned oxidized silicon film that change of the concentration of an oxygen atom, a carbon atom, and a fluorine atom is continuous. It is because that change of the concentration of an oxygen atom, a carbon atom, and a fluorine atom is continuous enables it to hold the intensity of an oxidized silicon film.

[0036]In this invention, the concentration of the carbon atom or fluorine atom contained in the internal surface and outside surface of the above-mentioned oxidized silicon film is not limited to an equal. The case where it is contained also when one of the atoms of a carbon atom or a fluorine atom do not contain, and fluoride contains in the oxidized silicon film of an internal surface, and fluoride does not contain in the oxidized silicon film of an outside surface as an example, but carbon contains etc. are mentioned.

[0037]Here, the value measured by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) was used for the ingredient rate in each portion of the above-mentioned oxidized silicon film. The analysis method by XPS is explained below. If a solid surface is irradiated with X-rays in a vacuum, an electron will disperse from the surface atoms which were able to give energy with X-rays. Since it is generated by the optical exposure of X-rays etc. by this electron, it is called a photoelectron,

and since this photoelectron has energy peculiar to an element, the qualitative analysis and the quantitative analysis of an element of it become possible by measuring energy distribution. Since the photoelectron generated from the surface in the deep place loses the energy before coming out on the surface, it is difficult to measure, and since the escape depth of the electron which has 1000-eV kinetic energy is several nanometers (tens atomic layers), it becomes possible to acquire the information on the outermost surface. Since it is necessary to carry out sputtering of the surface with ion, such as argon, and alternative sputtering arises according to the kind of element in order to measure the depths, in a fixed quantity of the cases, amendment is needed.

[0038](Process) In this invention, if the above-mentioned oxidized silicon film is manufactured by PVD and methods generally called a vacuum deposition method, such as a CVD method, it is not limited in particular, but as for the above-mentioned oxidized silicon film, in this invention, being especially manufactured with plasma CVD method is preferred. Plasma CVD method is the method of promoting and forming the chemical reaction in a base material surface by the activity particles which made the material gas of the constant pressure discharge, made it the plasma state, and were generated in the plasma. This plasma CVD method can form a desired material at the low temperature (about-range which is about 10-200 \*\*) which is a grade by which a thermal damage is not added to polymer resin, and there is an advantage that the membranous kind and physical properties which are acquired by the kind and flow of material gas, forming pressure, and supplied power are further controllable. Therefore, since there are few possibilities of giving a thermal damage to a substrate when the oxidized silicon film formation process in this invention is a process using plasma CVD method, it becomes possible to use the film made of resin as a substrate. It is possible to perform comparatively easily adjustment of the ingredient rate of the oxidized silicon film in this invention, etc.

[0039]In this invention, supply the mixed gas of organosilicon compound gas and oxygen gas by a predetermined flow in the reaction chamber of a plasma CVD device, and. When oxygen gas reacts also in the gas which impresses the electric power which has the constant frequency in within the limits of high frequency in an electrode from direct current power or a low frequency wave, generates plasma, and has organosilicon compound gas and an oxygen atom in the plasma, it is preferred to form an oxidized silicon film on a substrate.

[0040]The type in particular of the plasma CVD device used is not limited, but can use the plasma CVD device of various types. Usually, the device which can form an oxidized silicon film continuously and in which continuation membrane formation is possible is used preferably, making it convey, using a long high polymer resin film as a substrate.

[0041]As a desirable film formation condition of the plasma CVD method in this invention, it is preferred that it is within the limits of 0 \*\* - 200 \*\* also in within the limits whose temperature of the substrate at the time of membrane formation is 0 \*\* - 400 \*\* first. As forming temperature is high in this invention, it is more desirable, but since polymer is used as a substrate, membranes must be formed below in the softening temperature of polymer. Although the melting point of polyethylene or polyester is 200 \*\* or less as general polymer and an example, the polymer which has heat resistance to 400 \*\* like polyimide also exists. Then, as for the optimal forming temperature, since the optimal forming temperature changes with kinds of polymer used as a substrate in this invention, it is preferred that it is in a mentioned range.

[0042]In this invention, it is preferred that it is the film which made low concentration of the oxygen atom of the internal surface of the above-mentioned oxidized silicon film and an outside surface as mentioned above, and made oxygen atom concentration high in the central part. When a carbon atom or a fluorine atom is contained in the above-mentioned oxidized silicon film, it is preferred that it is the film which made high concentration of the carbon atom of the internal surface of an oxidized silicon film and an outside surface or the fluorine atom, and made low further concentration of the carbon atom or the fluorine atom in the central part. There are a method of forming the oxidized silicon film which consists of several layers from which it roughly divides and the concentration of an oxygen atom, a carbon atom, or a fluorine atom differs as a method of forming such an oxidized silicon film, and the method of forming the concentration gradient of an oxygen atom, a carbon atom, or a fluorine atom in much more oxidized silicon film.

[0043]First, how to form the oxidized silicon film which consists of several layers from which the

concentration of an oxygen atom, a carbon atom, or a fluorine atom differs is explained. [0044]As an example of such a method, the method of a batch type as shown, for example in drawing 1 can be mentioned. That is, as shown in drawing 1 (a), the concentration of the oxygen atom which set the ratio of material gas to HMDSO(hexamethyl disiloxane):O<sub>2</sub>=50:50, for example forms 2a of the internal surface which is a degree in the middle on the substrate 1 which consists of organic materials first. Subsequently, the oxidized silicon film etc. of 2b of the central part where the concentration of the oxygen atom which set the ratio of material gas to HMDSO:O<sub>2</sub>=2:98 is very high are formed. Finally, 2c of the outside surface which formed membranes as HMDSO:O<sub>2</sub>=100:0 and where the concentration of an oxygen atom is very low is formed.

[0045]Drawing 2 is the example which rolled round this method and was applied to the formula. In this example, the substrate 1 which consists of organic components passes in order of the chamber A, the chamber B, and the chamber C continuously. And from the gas inlet 11a of the above-mentioned chamber A, HMDSO:O<sub>2</sub>=50:50 material gas is introduced, for example in the ratio of material gas, membranes are formed by the plasma produced between the electrodes 12a, and the concentration of an oxygen atom forms first the internal surface which is a degree in the middle. Next, in the chamber B, the material gas set to HMDSO:O<sub>2</sub>=2:98 from the gas inlet 11b is introduced, and the central part where oxygen atom concentration is very high is formed by the plasma similarly produced by discharge between the electrodes 12b. And it is the method of forming the outside surface where oxygen atom concentration is low by the plasma which the material gas set to HMDSO:O<sub>2</sub>=100:0 from the gas inlet 11c in the chamber C is introduced into the last, and is similarly produced by discharge between the electrodes 12c.

[0046]By forming the two or more layers layer to which oxygen atom concentration etc. were changed gradually also in which method on the substrate which consists of organic components, When two or more of these layers of the whole are seen as an oxidized silicon film, concentration of the oxygen atom of an internal surface and an outside surface is made low, and it becomes possible to consider it as the film which made oxygen atom concentration high in the central part.

[0047]It is possible by it not only adjusting the ratio of material gas, but changing material gas in each process to also make two or more substances contain in a film.

[0048]As there are many layers to form in this method, it is more possible to consider it as the laminated film whose degree of adhesion between each class improves and which has adhesion high on the whole as a result, but it rolls round, even if it is the batch type mentioned above, and even if it is a formula, becoming complicated on a process is not avoided. On the other hand, even if too small, it cannot contribute to adhesion greatly. Therefore, as the number of the layers at the time of considering it as the oxidized silicon film which consists of two or more layers which made the concentration of the ingredient change gradually in this way, it is three layers – 19 layers, and it is preferred to consider it as five layers – about nine layers preferably.

[0049]An example of a method which, on the other hand, makes the concentration of the oxygen atom of the above-mentioned oxidized silicon film, a carbon atom, and a fluorine atom change continuously is shown in drawing 3. In a rolling-up-type device, the gas inlet 21a and the gas inlet 21c, and O<sub>2</sub> gas are introduced for the HMDSO gas used as a raw material in a device from the gas inlet 21b. Generally, when there are few gaseous oxygen flow rates relatively than organic gaseous silicon, and when the supplied power per unit flow of the gas of an organosilicon compound is small, it becomes possible to consider it as an oxidized silicon film with low concentration of an oxygen atom. This is used and the oxidized silicon film with high carbon atom concentration which has comparatively little concentration of an oxygen atom of an internal surface is formed by the plasma produced in a device in the electrode 22a which is a part by which an oxygen density is low and the concentration of HMDSO is high. Next, in a device, the central part where oxygen atom concentration is very high is formed by the electrode 22b which is a part by which an oxygen density is high and HMDSO concentration is low. An oxidized silicon

film with comparatively low oxygen atom concentration of an outside surface and high carbon atom concentration is formed by the electrode 22c which is a part by which an oxygen density is low and HMDSO concentration is high. The film which made low concentration of the oxygen atom of the internal surface of an oxidized silicon film, and an outside surface which this mentioned above, and made oxygen atom concentration high in the central part, Or when a carbon atom or a fluorine atom is contained in an oxidized silicon film, further, Concentration of the carbon atom of the internal surface of an oxidized silicon film and an outside surface or a fluorine atom is made high, and it is the film which made low concentration of the carbon atom or the fluorine atom in the central part, and it becomes possible to form the film to which these atomic percentages were changed continuously. It becomes possible by adjusting the bearer rate of a film to adjust the thickness formed.

[0050]It is possible to acquire the effect same since the molecule contained all over space by reducing the total pressure in a device decreases as increasing supplied power, and it is possible conversely by making total pressure increase to acquire the same effect as reducing supplied power.

[0051]This method can be used in order to form a concentration gradient into the film by which it is not limited to the gas constituents mentioned above, and two or more kinds of gas was formed.

[0052]As a method of making the concentration of the oxygen atom in the above-mentioned oxidized silicon film, a carbon atom, or a fluorine atom changing continuously in this way, It is possible to form the oxidized silicon film which made the concentration of the ingredient in an oxidized silicon film incline by changing gradually not the thing to restrict to a rolling-up type but the concentration of material gas introduced even if it is a batch type, for example.

[0053]1,2-bis(chloro dimethylsilyl)hexane, benzyltrichlorosilane, Benzyloxy trimethylsilane, benzyl dimethylsilane, benzylidimethylchlorosilicane, 3-aminopropyl triethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, Tris (trimethylsilyl) Silang, tris (trimethylsiloxy) siloxy dichlorosilane, Tris (trimethylsiloxy) Silang, tris(trimethylsiloxy) chlorosilicane, Tris(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro octyl) dimethyl siloxy chlorosilicane, Tri-n-propylchlorosilicane, a tri-n-propylsilane, tris (2-chloroethoxy) Silang, A triphenylsilane, a triphenylfluorosilane, a triphenylethoxysilane, Triphenylchlorosilicane, a trioctyl silane, trimethylsilyl trifluoroacetate, Trimethylsilyl perfluoro 1-butane sulfonate, trimethylchlorosilane, a triisopropoxy silane, triisopropyl chlorosilicane, a tri-n-hexylsilane, methyl (3,3,3-trifluoropropyl) dichlorosilane, (3,3,3-trifluoropropyl) Dimethylchlorosilicane, trifluoromethyl trimethylsilane, a trifluoromethyl triethylsilane, triethyl silanol, trimethylethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0054]A tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, methyl trimetoxysilane especially, Dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, a tetramethylsilane, Hexamethyl disiloxane, triethylmethoxysilane, triethylethoxysilane, Diethyldiethoxysilane, a triethylsilane, triethoxysilane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, Tetradecyltrichlorosilane, tetra-n-butoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, Propyl triethoxysilane, n-propyltrichlorosilane, propylmethyl dichlorosilane, Phenyl trimethylsilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Phenyltrichlorosilane, phenylmethyldimethoxysilane, phenylmethyldiethoxysilane, Phenylmethyl dichlorosilane, phenyl dimethylsilane, phenyldimethylchlorosilicane, phenoxytrichlorosilane, n-octyl trimethoxysilane, n-octyl triethoxysilane, n-octyltrichlorosilane, n-octyl methyl diethoxysilane, n-octylmethyl dichlorosilane, octamethyl trisiloxane, Octamethylcyclotetrasiloxane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyltrichlorosilane, n-octadecyldimethylchlorosilicane, methyltris (methoxyethoxy) Silang, Methyltri-n-propoxysilane, a methyltri-n-octylsilane, Methyl triethoxysilane, methyltrichlorosilane, methylpentyl dichlorosilane, Isooctyl trimethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, Isobutyl triethoxysilane, isobutyltrichlorosilane, hexyl trimethoxysilane, n-hexyl triethoxysilane, hexyltrichlorosilane, hexylmethyl dichlorosilane, Hexamethyl cyclotrisiloxane, n-hexadecyltrichlorosilane, Hexachloro disiloxane, n-heptyltrichlorosilane, n-heptylmethyl dichlorosilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltrichlorosilane, dodecyltrichlorosilane, diphenylsilanediol, diphenyldimethoxysilane, diphenylmethylsilane, Diphenylmethylchlorosilicane, diphenyl diethoxysilane, diphenyl

dichlorosilane, Dimethyl methoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyldichlorosilane, Diethylmethylsilane, diethyl dichlorosilane, diethoxy dichlorosilane, 1,2-dichloroethyltrichlorosilane, n-decyltrichlorosilane, n-decylmethyl dichlorosilane, a decamethyl tetra siloxane, cyclohexyl methylmethoxysilane, Cyclohexylmethyl dichlorosilane, 3-chloropropyltrimetoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trichlorosilane, 3-chloropropylmethyldimetoxy silane, 3-chloropropyl methyl dichlorosilane, 3-chloropropyl dimethyl methoxysilane, chloromethyl trimethylsilane, Chloromethyl dimethylsilane, chloromethyl dimethylchlorosilicane, 2-chloroethyltrichlorosilane, 2-chloroethylmethyl dichlorosilane, t-butoxy trimethylsilane, bis(trimethylsiloxy)methylsilane, 1,2-bis(trimethylsiloxy)ethane, 1,3-bis(trimethylsiloxy)1,3-dimethyl disiloxane, 1,2-bis(chloro dimethylsilyl)ethane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, Tris (trimethylsiloxy) siloxy dichlorosilane, tris (trimethylsiloxy) Silang, Tris (2-chloroethoxy) Silang, a triphenylsilane, trimethylsilyl trifluoroacetate, trimethylethoxysilane, trimethylchlorosilane, and a tri-n-hexylsilane are mentioned.

[0055]Although N<sub>2</sub>O, oxygen, CO, CO<sub>2</sub>, etc. can be mentioned as gas containing the oxygen atom used for this invention, oxygen gas and N<sub>2</sub>O are used suitably especially.

[0056](Thickness) Especially in this invention, it is preferred that 15 nm – 1000 nm of thickness of the above-mentioned oxidized silicon film is 30 nm – 400 nm. When the thickness of the above-mentioned oxidized silicon film is thinner than the range mentioned above, When it is difficult to consider it as a uniform oxidized silicon film and it is thicker than the range mentioned above, It is because faults, like that a crack enters easily and transparency and appearance fall, that curl of a film increases, and productive efficiency falls that it is further hard to mass-produce, and cost increases happen easily.

[0057](Water repellence) In this invention, it is preferred that not less than 80 degrees of angles of contact with the water in the surface of the above-mentioned oxidized silicon film are especially not less than 100 degrees at the measurement temperature of 23 \*\* also in not less than 60 degrees. It is because it will become possible to prevent water etc. from sticking to the surface if it has water repellence of this level, so it becomes possible to be able to raise the water repellence of a laminated film and to use as a \*\*\*\*\* film.

[0058]Here, the measuring method of an angle of contact with this water is the value calculated using the angle-of-contact measuring device (part number CA-Z) of a harmony surface chemistry company. That is, suppose that an angle of contact with the water measured by this method is used as an angle of contact with the water in this invention using the method of carrying out one-drop (constant rate) dropping of the pure water, observing waterdrop shape after fixed time lapse using a microscope or a CCD camera, and searching for an angle of contact physically on the surface of a subject under test.

[0059](in addition to this) In this invention, before forming on the substrate which mentions the above-mentioned oxidized silicon film later, volume of the about several nano hydrophobic film may be carried out to a base material surface. By forming a hydrophobic film in a base material surface, it is because it becomes possible to raise the adhesion of the above-mentioned oxidized silicon film. Specifically, the self-organization monomolecular film etc. which were formed by the heat CVD method are mentioned. For example, both adhesion and flattening of a polymer substrate can be made possible by forming a self-organization monomolecular film as a material using organic Silang, such as octadecyltrimethoxysilane and octadecyltrichlorosilane.

[0060]B. Explain a substrate, next the substrate which constitutes the laminated film of this invention.

[0061]The substrate in the laminated film of this invention is formed with organic materials, and especially if it is the material which can hold the oxidized silicon film mentioned above, it will not be limited.

[0062]Specifically Polyolefine (PO) resin, such as homopolymers, such as – ethylene, polypropylene, and a butene, a copolymer, or a copolymer, – Amorphous polyolefin resin (APO), such as cyclic polyolefin, – polyethylene terephthalate (PET), Polyester system resin, such as the polyethylene 2 and 6-naphthalate (PEN), – Polyamide system (PA) resin of nylon 6, Nylon 12,

copolyamide, etc., Polyvinyl alcohol system resin, such as polyvinyl alcohol (PVA) resin and an ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH), – Polyimide (PI) resin, – polyether imide (PEI) resin, – Poly SARUHON (PS) resin, – polyether sulphone (PES) resin, – Polyether ether ketone (PEEK) resin, – polycarbonate (PC) resin, – Polyvinyl butyrate (PVB) resin, – polyarylate (PAR) resin, – Ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE), ethylene chloride trifluoride (PFA), – tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (FEP), vinylidene fluoride (PVDF), vinyl fluoridation (PVF). Fluororesin, such as a perfluoro \*\*\*\*\*-\*\*\*\*\* propylene-perphloro vinyl ether copolymer (EPA), etc. can be used.

[0063]The resin composition which consists of an acrylate compound which has a radical reactivity unsaturated compound besides above mentioned resin. The resin composition which consists of the above-mentioned acrylic rate compound and a mercapto compound which has a thiol group, It is also possible to use photo-setting resins, these mixtures, etc., such as a resin composition made to dissolve oligomer, such as epoxy acrylate, urethane acrylate, polyester acrylates, and polyether acrylate, in a polyfunctional acrylate monomer. It is also possible to use as a substrate the thing which made 1 of these resin or two sorts or more laminate by a lamination, coating, or other means.

[0064]Although the substrate in particular in this invention using above mentioned resin etc. is not limited, it may be preferred that it is film shape, an unstretched film may be sufficient as it in this case, and an oriented film may be sufficient as it.

[0065]The substrate used for this invention can be conventionally manufactured by a publicly known general method. For example, resin used as material is fused with an extruder, by extruding by the annular die or a T die and quenching, it is substantially formless and the substrate which is not extended [ which has not carried out orientation ] can be manufactured. An extension substrate can be manufactured by extending an unextended substrate in the direction of a flow (vertical axis) of a substrate, or the flow direction and the direction of a right angle (horizontal axis) of a substrate by publicly known methods, such as uniaxial stretching, tenter type serial biaxial stretching, tenter type simultaneous biaxial stretching, and tubular type simultaneous biaxial stretching. the draw magnification in this case is suitably chosen according to resin used as the raw material of a substrate — although things can be carried out, two to 10 times are preferred respectively to a longitudinal axis direction and a lateral axis direction.

[0066]The long article of a substrate which was able to be wound up to rolled form is convenient. Since it changes with uses of the gas barrier film obtained, it cannot generally be specified, but as for the thickness of a substrate, when using as a substrate common wrapping and for package materials, 3-188 micrometers is preferred.

[0067]The substrate used for this invention may perform surface treatments, such as corona treatment, flame treatment, plasma treatment, glow discharge processing, a surface roughening process, and a chemical treatment, before forming an interlayer.

[0068]C. The laminated film in laminated film this invention is a laminated film in which the oxidized silicon film mentioned above on the surface of the substrate which consists of organic materials mentioned above was formed.

[0069]In this invention, the oxygen permeability of this laminated film is below 2 cc/m<sup>2</sup>/day, and it is preferred that moisture vapor transmission is below 2 g/m<sup>2</sup>/day. In order not to make most of oxygen and the steam used as the cause of changing the quality of contents by carrying out oxygen permeability and moisture vapor transmission within the limits of the above penetrate, It can use for wrapping, such as the use as which high gas barrier property is required, for example, foodstuffs, and drugs, and package materials, such as an electron device, preferably. It is because it becomes possible from advanced barrier property to use preferably also as a method gas barrier film of protection of a display material and a semiconductor material.

[0070]Here, 23 \*\* of oxygen permeability in this invention is measured on condition of Rh 90% using an oxygen gas transmissometry device (the product made by MOCON, and OX-TRAN 2/20). 37.8 \*\* of moisture vapor transmission is measured on condition of Rh 100% using a water-vapor transmission measuring device (the product made by MOCON, and PERMATRAN-W 3/31).

[0071]This invention is not limited to the above-mentioned embodiment. The above-mentioned embodiment is illustration, and no matter what thing what has the substantially same composition as the technical idea indicated to the claim of this invention, and does the same operation effect so may be, it is included by the technical scope of this invention.

[0072]

- [Example]An example is shown below and this invention is explained to it still more concretely.

[0073](Membrane formation) The oxidized silicon film was formed by capacitive coupling type high frequency plasma CVD. First, the inside of a reaction chamber (coil) was made into the vacuum by the decompressing means below at  $1.0 \times 10^{-4}$ Pa. Subsequently, material gas was introduced in the reaction chamber. As material gas, oxygen gas was used as gas containing an oxygen atom, using a tetramethylsilane as an organosilicon compound. 12 micrometer-PET was used for the substrate.

[0074]In the membrane formation initial stage, only the tetramethylsilane was introduced in 10 Pa and a reaction chamber. 13.56-MHz high frequency was used for plasma production and raw material decomposition. The tetramethylsilane partial pressure was continuously decreased with the increase in membrane formation time, and oxygen gas was continuously introduced so that total pressure might maintain 10 Pa instead. Silica membrane was formed with the electric power of 200W. On the way, the tetramethylsilane partial pressure was held at 1 Pa, and oxygen tension was held for 5 minutes at 9 Pa. Then, the tetramethylsilane partial pressure was made to increase continuously, and membrane formation was maintained, keeping chamber total pressure at 10 Pa on the other hand decreasing oxygen tension. A final partial pressure is only tetramethylsilane 10Pa.

[0075]The speed of tetramethylsilane partial pressure reduction and an increase (when oxygen is used, it is the reverse pressure variation) is 2 Pa/min. Substrate face temperature was 100 \*\* or less during membrane formation. Thickness was about 400 nm.

[0076](Evaluation by XPS) In the oxidized silicon film obtained in the example, carbon (C) detected amount near both the outermost surfaces was 200, when Si was set to 100. On the other hand, the carbon detected amount in the central part was less than 0.1atom% of the detection limit. The early stages of membrane formation to middle maintenance decreased continuously, and the carbon detected amount in the meantime increased the time of the end of membrane formation from middle maintenance to it continuously. The opposite action was shown about oxygen. For the middle holding layer (pure silica layer), the detected amount of oxygen was about 200, when Si was set to 100.

[0077]The evaluation by XPS used the result measured using XPS220iXL (made by ESCALAB) under the conditions of MgKalpha use, 15 kV, 20 mA (300W), and Ar<sup>+</sup> ion sputter etching (depth direction analysis).

[0078](OTR measurement) When 23 \*\* was measured on condition of Rh 90% using the oxygen gas transmissometry device (the product made by MOCON, OX-TRAN2/20), the oxygen permeability of the sample of an example was 0.8 cc/m<sup>2</sup>/day. When 37.8 \*\* was measured on condition of Rh 100% using the water-vapor transmission measuring device (the product made by MOCON, and PERMATRAN-W 3/31), the moisture vapor transmission of the sample of an example was 0.9g[m ]<sup>2</sup>/day.

[0079]

[Effect of the Invention]In this invention, the hydrophobic atom of an oxygen atom, a fluorine atom, etc. is contained as being formed so that the concentration of the oxygen atom in the outside surface of the outside of the above-mentioned oxidized silicon film may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part, and an example.

Therefore, the adsorptivity of the water in a membrane surface falls and it becomes possible to raise membranous water repellence.

The concentration of the oxygen atom in the internal surface by the side of the substrate of the above-mentioned oxidized silicon film, It is formed so that it may become low to the concentration of the oxygen atom in the central part, and it also becomes possible to introduce the atom which raises the adhesion over substrates, such as a carbon atom and a fluorine atom,

as an example, and it becomes possible to raise an adhesive property with a substrate of it by this. In an internal surface and an outside surface, since an impurity exists, the flexibility as a film improves by cutting a siloxane network selectively.

---

- [Translation done.]

**\* NOTICES \***

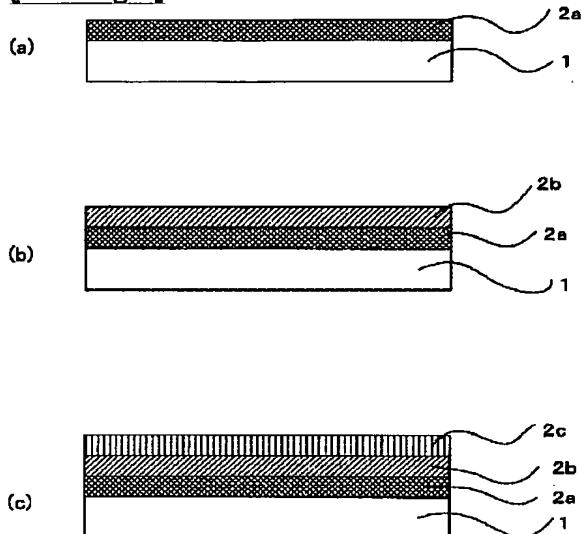
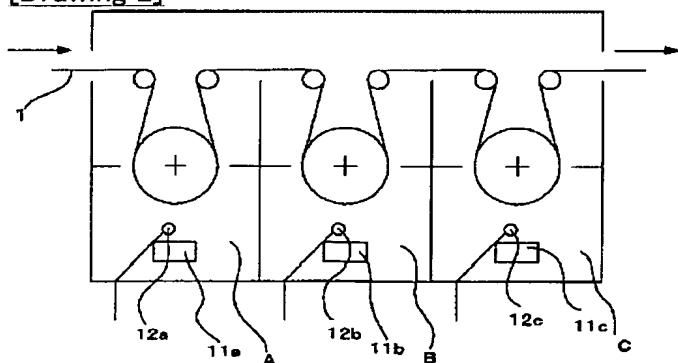
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

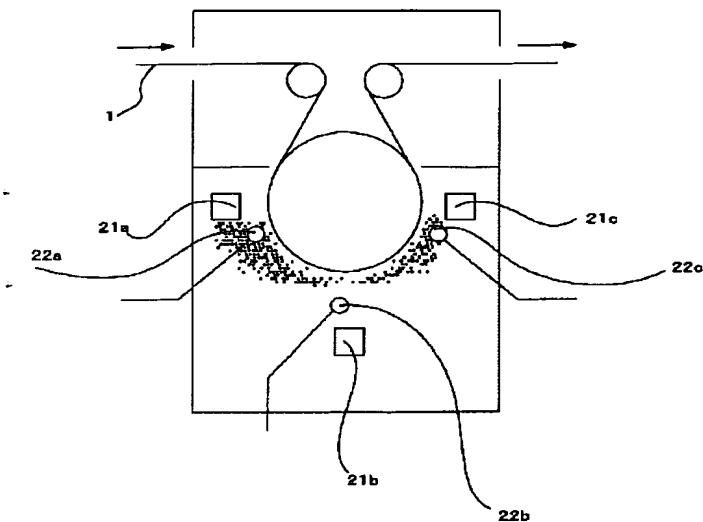
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-276111

(P2003-276111A)

(43) 公開日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 32 B 9/00  
5/14  
C 23 C 16/42

識別記号

F I

B 32 B 9/00  
5/14  
C 23 C 16/42

テーマコード\*(参考)

A 4 F 1 0 0  
4 K 0 3 0

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機材料で形成された基材と、前記基材の片面または両面に形成された酸化珪素膜とを有し、前記酸化珪素膜の基材側の内表面および外側の外表面の両表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 前記酸化珪素膜の内表面および外表面における酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して0～100の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 前記酸化珪素膜の中心部における酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150～200の範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】 前記酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150～200の範囲内である領域の膜厚が、10nm～500nmの範囲内で前記酸化珪素膜の中心部に形成されていることを特徴とする請求項3に記載の積層フィルム。

【請求項5】 有機材料で形成された基材と、前記基材の片面または両面に形成された酸化珪素膜とを有し、前記酸化珪素膜の基材側の内表面および外側の外表面の両表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度に対して高くなるように形成されていることを特徴とする積層フィルム。

【請求項6】 前記酸化珪素膜の内表面および外表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して100～400の範囲内であることを特徴とする請求項5に記載の積層フィルム。

【請求項7】 前記酸化珪素膜の中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して50以下であることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の積層フィルム。

【請求項8】 前記酸化珪素膜が、プラズマCVD法により形成されたものであることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれかの請求項に記載の積層フィルム。

【請求項9】 前記酸素原子、炭素原子またはフッ素原子の濃度の変化が連続的であることを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれかの請求項に記載の積層フィルム。

【請求項10】 前記酸化珪素膜の膜厚が、15nm～1000nmの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の積層フィルム。

【請求項11】 酸素透過率が $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、水蒸気透過率が、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項10までのい

ずれかの請求項に記載の積層フィルム。

【請求項12】 前記酸化珪素膜表面の水との接触角が60°以上（測定温度23°C）であることを特徴とする請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載の積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂フィルム等の有機材料で形成された基材上に、表面部と中心部の酸素濃度の異なる酸化珪素膜を積層することからなる、ガスバリアフィルム等に用いることができる積層フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、樹脂性フィルム上に酸化珪素膜を形成して、ガスバリア性フィルム等の用途に用いることが知られている。このようなガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられたり、液晶表示パネルやEL表示パネル等に形成されている素子が、酸素や水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。

【0003】このようなガスバリア性を有するフィルムは、樹脂性フィルム基材の片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。そして、当該ガスバリアフィルムは、CVD法、PVD法等の様々な方法で形成する方法が知られている。（例えば、特開平8-176326号公報、特開平11-309815号公報、特開2000-6301号公報等）。特に、プラズマCVD法は、高分子樹脂基材に熱的ダメージを与えることなく、ガスバリア性と屈曲性に優れた酸化珪素膜や酸化アルミニウム膜を形成できるという利点がある。

【0004】しかし、樹脂性フィルム等の有機材料により形成された基材の表面は、有機材料の特性により不均一であることから、基材表面に酸化珪素膜を形成する場合、酸化珪素膜と基材表面の間の密着性が悪く、クラックが入りやすいという問題があった。この問題を解決する手段として、基材表面の均一化を目的とする前処理や、接着層を一層設ける方法等が知られているが、工程数の増加やコストがかかるということから問題があつた。

【0005】また、上記のような酸化珪素膜をガスバリア性フィルムとして用いた際に、ガスバリア性として、 $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過率(OTR)や、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率(WVTR)を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0006】また、このような酸化珪素膜等は、その表面が親水性であることから、酸素透過率(OTR)や水

蒸気透過率 (WVTR) のさらなる向上が難しいという問題点があった。すなわち、一般に、上記酸素透過率 (OTR) や水蒸気透過率 (WVTR) は、ガスバリア層表面の水に対する吸着性とガスバリア層自体の拡散係数によって決定されるとされている。ここで、上記酸化珪素膜等は、拡散係数の面では極めてガスバリア性に寄与するものである。しかしながら、通常酸化珪素膜等の無機酸化物の蒸着膜は親水性であり、よって表面に水が吸着し易く、したがってガスバリア性に悪影響を与えてしまうという問題があった。この問題を解決する方法として、ガスバリア層の表面にはつ水性の層を設ける方法等が提案されている。しかし、これらについても工程数の増加やコストがかかるという問題があった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、簡易な工程で製造可能であり、かつ基材との接着性が良好であり、表面にはつ水性を有する酸化珪素膜が形成された積層フィルムの提供が望まれている。

#### 【0008】

【課題が解決するための手段】本発明は請求項1に記載するように、有機材料で形成された基材と、上記基材の片面または両面に形成された酸化珪素膜とを有し、上記酸化珪素膜の基材側の内表面および外側の外表面の両表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることを特徴とする積層フィルムを提供する。

【0009】この発明によれば、上記酸化珪素膜の外側の外表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることにより膜表面における水の吸着性が低下し、膜のはつ水性を向上させることが可能となる。また、上記酸化珪素膜の基材側の内表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることにより、例えば炭素原子等の基材に対する密着性を向上させる原子を導入することも可能となり、これにより基材との接着性を向上させることが可能となる。また、内表面および外表面において、例えば炭素原子等の不純物が存在することから、シロキサンネットワークが部分的に切断されることにより、膜としてのフレキシビリティーが向上する。

【0010】上記請求項1に記載された発明において、請求項2に記載するように、上記酸化珪素膜の内表面および外表面における酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して0～100の範囲内であることが好ましい。上記酸化珪素膜の内表面および外表面における酸素原子の濃度が上記範囲内であることにより、酸素以外の原子、例えば炭素原子が上記酸化珪素膜の内表面および外表面に比較的多量に含まれており、その結果、外表面のはつ水性を向上させることが可能となり、また内表面の基材に対する密着性を向上させることが可能となるから

である。さらに、上述した理由によりフレキシビリティーが向上するからである。

【0011】上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記酸化珪素膜の中心部における酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150～200の範囲内であることが好ましい。上記酸化珪素膜の中心部における酸素原子の濃度が、上記範囲内であることにより、中心部の酸化珪素膜を、不純物の少ないSiO<sub>2</sub>ライクな膜とすることが可能となる。このことにより、積層フィルムに強度とともにガスバリア性を付与することが可能となるからである。

【0012】上記請求項3に記載の発明においては、請求項4に記載するように、上記酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150～200の範囲内である領域の膜厚が、10nm～500nmの範囲内で上記酸化珪素膜の中心部に形成されていることが好ましい。上記酸化珪素膜の中心部における酸素原子の濃度が上記範囲内であり、その厚さが上記範囲内であることから、よりガスバリア性の高い積層フィルムとすることが可能となる。また、酸素と珪素の結合は強度が高いため、強度の高い積層フィルムとすることが可能となるからである。

【0013】本発明は、請求項5に記載するように、有機材料で形成された基材と、上記基材の片面または両面に形成された酸化珪素膜とを有し、上記酸化珪素膜の基材側の内表面および外側の外表面の両表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度に対して高くなるように形成されていることを特徴とする積層フィルムを提供する。

【0014】この発明によれば、上記酸化珪素膜の外側の外表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度に対して高くなるように形成されていることにより、膜表面における水の吸着性が低下し、膜のガスバリア性を向上させることが可能となる。また、上記酸化珪素膜の基材側の内表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度に対して高くなるように形成されていることにより、有機材料で形成されている基材に対して密着性を向上させることができると、接着性を向上した積層フィルムとすることが可能となる。さらに、内表面および外表面に炭素原子およびフッ素原子が比較的に多量に存在することから、珪素および酸素によるシロキサンネットワークが切断され、膜のフレキシビリティーが向上する。

【0015】上記請求項5に記載した発明においては、請求項6に記載するように、上記酸化珪素膜の内表面および外表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して100～400の範囲内であることを特徴とする積層フィルムであることが好ましい。

【0016】上記酸化珪素膜の内表面および外表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、上記範囲内であることにより、内表面の基材への接着性を向上、および外表面のはっ水性を向上させることが可能となり、さらにはフレキシビリティーが向上するからである。

【0017】上記請求項5または請求項6に記載の発明においては、請求項7に記載するように、上記酸化珪素膜の中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して50以下であることが好ましい。上記酸化珪素膜の中心部における炭素原子およびフッ素原子の濃度が上記範囲以下であることにより、中心部を不純物の少ないSiO<sub>2</sub>ライクな酸化珪素膜とすることが可能となる。これにより、積層フィルムにガスバリア性および強度を付与することが可能となるからである。

【0018】上記請求項1から請求項7までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項8に記載するように、上記酸化珪素膜が、プラズマCVD法により形成されたものであることを特徴とする積層フィルムを提供する。上記酸化珪素膜をプラズマCVD法により形成することにより、基材に熱的ダメージを与えることなく膜を形成することが可能となるからである。また、上記酸化珪素膜の成分割合の調整等を比較的容易に行うことが可能となるからである。

【0019】上記請求項1から請求項8までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項9に記載するように、上記酸素原子、炭素原子またはフッ素原子の濃度の変化が連続的であることが好ましい。酸素原子、炭素原子、フッ素原子の濃度の変化が連続的であることにより、酸化珪素膜の強度を付与することができるからである。

【0020】上記請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項10に記載するように、上記酸化珪素膜の膜厚が、15nm～1000nmの範囲内であることが好ましい。上記酸化珪素膜の厚さが、上記範囲より薄い場合には、均一な膜を形成することが困難であり、上記範囲より厚さが厚い場合には、クラック等が入りやすくなり、好ましくないからである。

【0021】上記請求項1から請求項10までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項11に記載するように、上記積層フィルムの酸素透過率が2cc/m<sup>2</sup>/day以下であり、水蒸気透過率が、2g/m<sup>2</sup>/day以下であることが好ましい。上記積層フィルムの酸素透過率および水蒸気透過率が、上記範囲内であることにより、積層フィルムをガスバリアフィルムとして使用することが可能となるからである。

【0022】上記請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項12に記載するように、上記酸化珪素膜表面の水との接触角が60

°以上（測定温度23°C）であることが好ましい。上記酸化珪素膜表面の水との接触角を上記範囲内にすることにより、積層フィルムをはっ水膜として使用することができるようになるからである。また、ガスバリア性も向上することができるからである。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の積層フィルムは、有機材料で形成された基材と、前記基材の片面または両面に形成された酸化珪素膜とを有し、前記酸化珪素膜中における酸素原子、炭素原子、さらにはフッ素原子の濃度を、内表面および外表面と、中心部において変化させた点に特徴を有するものである。

【0024】以下、このような本発明の積層フィルムを構成する各要素についてそれぞれ説明する。

【0025】A. 酸化珪素膜

本発明における酸化珪素膜とは、後述する基材の片面または両面に一般的には真空蒸着法により形成された酸化珪素膜である。このような本発明における酸化珪素膜は、基材側の内表面および外側の外表面と、中心部において、例えば酸素原子等の濃度差を設けた点を特徴とするものである。以下、この酸化珪素膜について説明する。

【0026】（濃度）本発明において、上記酸化珪素膜の内表面とは、後述する基材に接する表面部分をいい、上記酸化珪素膜の外表面とは、内表面と反対側の外部に接する側の表面部分をいう。

【0027】本発明における酸化珪素膜中の酸素原子の濃度は、内表面および外表面の両表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることを特徴としている。この上記酸化珪素膜の内表面および外表面において、酸素原子の濃度が中心部に対して低いということは、内表面および外表面において酸素以外の原子が、比較的多量に含有されていることを示している。

【0028】ここで本発明において、上記酸化珪素膜の内表面および外表面における酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して0～100、特に0～50の範囲内であることが好ましい。上記酸化珪素膜の内表面および外表面において、酸素原子の濃度が上述した範囲内であることから、内表面および外表面において、酸素原子以外の原子が存在しており、シロキサンネットワークが部分的に切断されているため、膜としてのフレキシビリティーが向上する。

【0029】さらに、本発明においては内表面および外表面に含有される酸素以外の原子は、炭素原子またはフッ素原子であることが好ましい。ここで炭素原子は、アルキル基（CH<sub>x</sub>; x=1～3）の形態で、酸化珪素膜中に含有されている。また、上記酸化珪素膜の内表面および外表面における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して100～400、特に

150~400の範囲内であることが好ましい。

【0030】上述した内表面において、酸素原子の代替物が炭素原子またはフッ素原子であり、それらの濃度が上記の範囲内で含有されることにより、有機材料で形成されている基材に対して、密着性を向上させることができとなり、基材と上記酸化珪素膜との接着性を向上した積層フィルムとすることが可能となるからである。

【0031】また、上述した外表面においては、酸素原子の濃度が上記範囲内であることにより、膜表面における水の吸着性が低下する。さらに、上記酸化珪素膜の外表面において、酸素原子の代替物が炭素原子またはフッ素原子であり、親水性である酸素原子のかわりに疎水性である炭素原子またはフッ素原子が上記酸化珪素膜の外表面に、上述したの範囲の濃度で含有されることにより、上記酸化珪素膜表面のはつ水性をより向上させることができ可能となるからである。

【0032】次に上記酸化珪素膜の中心部について説明をする。本発明における上記酸化珪素膜の中心部とは、上記酸化珪素膜の上述した外表面および内表面を除いた部分のことをいう。

【0033】本発明においては、上記酸化珪素膜の中心部における、酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150~200、特に180~200の範囲内であることが好ましい。また、上記酸化珪素膜が、炭素原子またはフッ素原子を含有する場合においては、中心部における炭素原子またはフッ素原子の濃度が、Si原子数100に対して50以下、特に0~20の範囲内であることが好ましい。上記酸化珪素膜の中心部における酸素原子の濃度が、上述した範囲内であることにより、上記酸化珪素膜を、不純物の少ないSiO<sub>2</sub>ライクな中心部を有する膜とすることが可能となる。また、上記酸化珪素膜が炭素原子またはフッ素原子を含有する場合においては、中心部の炭素原子またはフッ素原子の濃度が上記範囲以下であることにより、酸化珪素膜が上記と同様にSiO<sub>2</sub>ライクな中心部を有する膜であるといえる。一般的に酸化珪素膜に、炭素原子等の不純物質が混入した場合に、成膜された酸化珪素膜が粗となり、酸素透過率と水蒸気透過率とが大きくなる。また、強固な結合である酸素および珪素からなるシロキサンネットワークが切断するために、強度が弱くなる。ここで、本発明において上記酸化珪素膜の中心部の酸素原子濃度が、上記範囲内であることにより、中心部はSiO<sub>2</sub>ライクな膜であり、酸化珪素膜にガスバリア性を付与、および強度を保持することが可能となる。

【0034】さらに、本発明における上記酸化珪素膜の中心部において、酸素原子の濃度が、Si原子数100に対して150~200、特に180~200の範囲内である領域の膜厚が、10nm~500nm、特に25nm~250nmの範囲内で上記酸化珪素膜の中心部に形成されていることが好ましい。上記酸化珪素膜の中心

部が、上述した濃度の範囲内である酸化珪素膜を、上述した範囲内の厚さを有することにより、さらに優れたガスバリア性を有することが可能となる。また、シロキサンネットワークの強い結合が上記の範囲内の膜厚を有するために、強度の高い積層フィルムとすることが可能となるからである。

【0035】本発明においては、上記の酸化珪素膜において、酸素原子、炭素原子、フッ素原子の濃度の変化が連続的であることが好ましい。酸素原子、炭素原子、フッ素原子の濃度の変化が連続的であることにより、酸化珪素膜の強度を保持することが可能となるからである。

【0036】また、本発明において、上記酸化珪素膜の内表面と外表面に含有される炭素原子またはフッ素原子の濃度は等しいものに限定されるものではない。また、炭素原子またはフッ素原子のどちらかの原子が含有されない場合も含まれており、例として、内表面の酸化珪素膜にはフッ素が含有され、外表面の酸化珪素膜にはフッ素が含有されず、炭素が含有される場合等が挙げられる。

【0037】ここで、上記酸化珪素膜の各部分における成分割合には、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で測定された値を使用した。XPSによる分析法を以下説明する。真空中で固体表面にX線を照射すると、X線によりエネルギーを与えられた表面原子から電子が飛散する。この電子は、X線などの光照射によって発生するため光電子と呼ばれ、この光電子は、元素固有のエネルギーを有することから、エネルギー分布を測定することにより元素の定性分析や定量分析が可能となる。また、表面から深いところで発生した光電子は、表面に出てくる前にそのエネルギーを失うため測定が困難であり、1000eVの運動エネルギーを有する電子の脱出深さは、数nm (数十原子層) であることから、最表面の情報を得ることが可能となる。さらに、深部を測定するためには、表面をアルゴン等のイオンによりスペッタリングする必要があり、元素の種類により選択的なスペッタリングが生じるので、定量の際には補正が必要となる。

【0038】(製法) 本発明において、上記酸化珪素膜はPVD法や、CVD法等の一般的に真空蒸着法と称される方法で製造されたものであれば、特に限定されるものではないが、本発明においては、上記酸化珪素膜は中でもプラズマCVD法で製造されたものであることが好ましい。プラズマCVD法とは、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法である。このプラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温 (およそ-10~200°C程度の範囲) で所望の材料を成膜でき、さらに原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力によって、得られる膜の種類や物性を制御できるという利点

がある。従って、本発明における酸化珪素膜形成工程がプラズマCVD法を用いた工程であることにより、基材に熱的ダメージを与える可能性が少ないため、樹脂製のフィルムを基材として用いることが可能となる。また、本発明における酸化珪素膜の成分割合の調整等を比較的容易に行なうことが可能である。

【0039】本発明においては、プラズマCVD装置の反応室内に、有機珪素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内の一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機珪素化合物ガスと、酸素原子を有するガス、中でも酸素ガスとが反応することによって基材上に酸化珪素膜を形成することが好ましい。

【0040】使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。通常は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材として用い、それを搬送させながら連続的に酸化珪素膜を形成することができる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

【0041】本発明におけるプラズマCVD法の好ましい成膜条件として、まず成膜時の基材の温度が0°C~400°Cの範囲内、中でも0°C~200°Cの範囲内であることが好ましい。本発明において成膜温度は高ければ高いほど好ましいが、ポリマーを基材として使用していることから、ポリマーの軟化点以下で成膜されなければならない。一般的なポリマー、例としてポリエチレンやポリエステルの融点は200°C以下であるが、ポリイミド等のように400°Cまで耐熱性を有するポリマーも存在する。そこで、本発明においては基材として使用するポリマーの種類により最適成膜温度は異なるため、最適成膜温度は上記範囲内であることが好ましい。

【0042】本発明においては、上述したように上記酸化珪素膜の内表面および外表面の酸素原子の濃度を低くし、中心部において酸素原子濃度を高くした膜であることが好ましい。また、上記酸化珪素膜中に炭素原子またはフッ素原子が含まれる場合においてはさらに、酸化珪素膜の内表面および外表面の炭素原子またはフッ素原子の濃度を高くし、中心部において炭素原子またはフッ素原子の濃度を低くした膜であることが好ましい。このような酸化珪素膜を形成する方法としては、大きく分けて酸素原子、炭素原子、またはフッ素原子の濃度の異なる複数の層からなる酸化珪素膜を形成する方法と、一層の酸化珪素膜中で酸素原子、炭素原子、またはフッ素原子の濃度勾配を形成する方法がある。

【0043】まず、酸素原子、炭素原子、またはフッ素原子の濃度の異なる複数の層からなる酸化珪素膜を形成する方法について説明する。

【0044】このような方法の一例として、例えば図1に示すようなバッチ式の方法を挙げることができる。す

なわち、図1(a)に示すように、まず有機材料からなる基材1上に、例えば原料ガスの比率をHMDSO(ヘキサメチルジシロキサン):O<sub>2</sub>=50:50とした酸素原子の濃度が中程度の内表面の2aを成膜する。次いで、原料ガスの比率をHMDSO:O<sub>2</sub>=2:98とした酸素原子の濃度が極めて高い中心部の2bの酸化珪素膜等を形成する。最後に、HMDSO:O<sub>2</sub>=100:0として成膜した極めて酸素原子の濃度の低い外表面の2cを形成する。

【0045】図2は、この方法を巻き取り式に応用した例である。この例では、有機成分からなる基材1が連続してチャンバーA、チャンバーB、およびチャンバーCの順で通過する。そして、上記チャンバーAのガス導入口11aからは、例えば原料ガスの比率をHMDSO:O<sub>2</sub>=50:50原料ガスが導入されており、電極12aとの間に生じるプラズマにより成膜されて、まず酸素原子の濃度が中程度である内表面を形成する。次にチャンバーBにおいて、ガス導入口11bからHMDSO:O<sub>2</sub>=2:98とした原料ガスが導入され、同様に電極12bとの間での放電により生じるプラズマにより、酸素原子濃度が極めて高い中心部を形成する。そして最後に、チャンバーCにおいて、ガス導入口11cからHMDSO:O<sub>2</sub>=100:0とした原料ガスが導入され、同様に電極12cとの間での放電により生じるプラズマにより、酸素原子濃度の低い外表面を形成する方法である。

【0046】いずれの方法においても、有機成分からなる基材上に段階的に酸素原子濃度等を変化させた層を複数層形成することにより、これら複数層全体を酸化珪素膜としてみた場合、内表面および外表面の酸素原子の濃度を低くし、中心部において酸素原子濃度を高くした膜とすることが可能となる。

【0047】また、原料ガスの比を調整するだけでなく、それぞれの工程において、原料ガスを変更することにより、複数の物質を膜中に含有させることも可能である。

【0048】この方法においては、形成する層が多いほど、各層間の密着度は向上し、結果として全体的に高い密着性を有する積層フィルムとすることが可能であるが、上述したバッチ式であっても巻き取り式であっても工程上煩雑となることは避けられない。一方、少なすぎても密着性に大きく寄与することができない。したがって、このように成分の濃度を段階的に変更させた複数層からなる酸化珪素膜とした場合の層の数としては、3層~19層であり、好ましくは5層~9層程度とすることが好ましい。

【0049】一方、連続的に上記酸化珪素膜の酸素原子、炭素原子、フッ素原子の濃度を変更させる方法の一例を図3に示す。巻取り式の装置においては、原料となるHMDSOガスをガス導入口21aおよびガス導入口

21c、O<sub>2</sub>ガスをガス導入口21bから装置内に導入する。一般的に、酸素ガス流量が有機珪素ガスより相対的に少ない場合および、有機珪素化合物のガスの単位流量あたりの投入電力が小さい場合には、酸素原子の濃度の低い酸化珪素膜とすることが可能となる。これを利用して、装置内において酸素濃度が低く、HMDSOの濃度の高い部位である電極22aで生じるプラズマにより内表面の、酸素原子の濃度が比較的少なく、炭素原子濃度の高い酸化珪素膜が成膜される。次に装置内において、酸素濃度が高く、HMDSO濃度が低い部位である電極22bにより、酸素原子濃度が極めて高い中心部を形成する。さらに、酸素濃度が低く、HMDSO濃度の高い部位である電極22cにより、外表面の酸素原子濃度が比較的低く、炭素原子濃度の高い酸化珪素膜を形成する。これにより上述したような酸化珪素膜の内表面および外表面の酸素原子の濃度を低くし、中心部において酸素原子濃度を高くした膜、または、酸化珪素膜中に炭素原子またはフッ素原子が含まれる場合においてはさらに、酸化珪素膜の内表面および外表面の炭素原子またはフッ素原子の濃度を高くし、中心部において炭素原子またはフッ素原子の濃度を低くした膜であって、これらの原子濃度を連続的に変化させた膜を形成することが可能となるのである。また、フィルムの搬送速度を調整することにより、形成される膜厚を調整することが可能となる。

【0050】さらに、装置内の全圧を低下させることにより、空間中に含まれる分子が減少することから、投入電力を増加するのと同じ効果を得ることが可能であり、逆に、全圧を増加させることにより、投入電力を低下させるのと同じ効果を得ることが可能である。

【0051】また、この方法は、上述したガス成分に限定されるものではなく、2種類以上のガスを、成膜された膜中に濃度勾配を形成するために用いることが可能である。

【0052】なお、このように連続的に上記酸化珪素膜中の酸素原子、炭素原子、またはフッ素原子の濃度を変更させる方法としては、巻き取り式に限るものではなく、例えばバッチ式であっても、導入する原料ガスの濃度を徐々に変更することにより、酸化珪素膜中の成分の濃度を傾斜させた酸化珪素膜を形成することが可能である。

【0053】本発明においては、上記原料ガスの内、有機珪素化合物ガスとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリエトキシシラン、(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)メチルジクロロシラン、(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ジメチルクロロシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジエトキシジシロキサン、テトラキス(トリメチルシリル)シラン、テトラキス(ジメチルシリキシ)シラン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピル-1, 3-ジクロロジシロキサン、テトラエチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、テトラデシルトリクロロシラン、テトラ-n-ブチルシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、ブロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリクロロシラン、ブロピルメチルジクロロシラン、n-ブロピルジメチルクロロシラン、フェニルトリメチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルシラン、(3-フェニルプロピル)メチルジクロロシラン、(3-フェニルプロピル)ジメチルクロロシラン、フェニルメチルシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン、フェニルエチルジクロロシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルジクロロシラン、フェノキシトリメチルシラン、3-フェノキシプロピルトリクロロシラン、3-フェノキシプロピルジメチルクロロシラン、フェノキシトリクロロシラン、ベンチルトリエトキシシラン、ベンチルトリクロロシラン、ベンタメチルジシロキサン、ベンタメチルクロロジシラン、ベンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、ベンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、ベンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリクロロシラン、n-オクチルシラン、オクチロキシトリメチルシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、n-オクチルメチルジクロロシラン、n-オクチルジメチルクロロシラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、7-オクテニルトリクロロシラン、7-オクテニルジメチルシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエト

キシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルシラン、n-オクタデシルメチルジエトキシシラン、n-オクタデシルメチルジクロロシラン、n-オクタデシルジメチルシラン、n-オクタデシルジメチルメトキシシラン、n-オクタデシルジメチルクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、メチルトリス(トリメチルシリキシ)シラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリーナ-プロポキシシラン、メチルトリーナ-オクチルシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルベンチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシメチルトリメチルシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリクロロシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロロシラン、イソブチルメチルジクロロシラン、イソブチルジメチルクロロシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメチルシラン、ヒドロキシメチルトリメチルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリフルオロシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、ヘキシルジクロロシラン、ヘキサフェニルジシロキサン、ヘキサフェニルジシラン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、n-ヘキサデシルトリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、n-ヘプチルトリクロロシラン、n-ヘプチルメチルジクロロシラン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、(3-ヘプタフルオロイソブロボキシ)プロピルトリエトキシシラン、(3-ヘプタフルオロイソブロボキシ)プロピルトリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)ジメチルクロロシラン、エチルトリメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、2-エチルヘキシロキシトリメチルシラン、エチルジメチルシラン、エチルジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、エチルビス(トリメチルシリキシ)シラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルメチルジエトキシ

シラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドデシルジメチルクロロシラン、ドデカメチルベンタシロキサン、ドコシルメチルジクロロシラン、1, 3-ジシラブタン、1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン、ジフェニルシランジオール、ジフェニルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメチルシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルジフルオロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、1, 3-ジオクチルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジ-n-オクチルテトラエトキシシロキサン、ジ-n-オクチルジクロロシラン、1, 2-ジメチル-1, 1, 2-テトラフェニルジシラン、1, 3-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1, 4-ジメチルジシリルエタン、ジメチルメトキシシロロシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジフェニルシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、(3, 3-ジメチルブチル)ジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジーノ-ヘキシリジクロロシラン、ジエチルシラン、ジエチルメチルシラン、ジエチルジフェニルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジシクロペンチルジクロロシラン、ジシクロヘキシリジクロロシラン、1, 3-ジクロロテトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジクロロテトラメチルジシラン、1, 7-ジクロロオクタメチルテトラジロキサン、(ジクロロメチル)トリメチルシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、(ジクロロメチル)メチルジクロロシラン、(ジクロロメチル)ジメチルクロロシラン、(ジクロロメチル)(クロロメチル)ジメチルシラン、1, 5-ジクロロヘキサメチルトリシロキサン、1, 2-ジクロロエチルトリクロロシラン、1, 1-ジクロロ-3, 3-ジメチル-1, 3-ジシラブタン、ジ-t-ブチルシラン、ジ-t-ブチルメチルシラン、ジ-t-ブチルメチルクロロシラン、ジ-t-ブチルジクロロシラン、ジベンジルジメチルシラン、ジベンジロキシジクロロシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルメチルジクロロシラン、n-デシルジメチルクロロシラン、デカメチルテトラシロキサン、シクロトリメチレンジメチルシラン、シクロトリメチレンジクロロシラン、シクロテトラメチレンジメチルシラン、シクロテトラメチレンジクロロシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリクロロシラン、シクロペンタメチレンジメチルシラン、シクロヘキシリトリメトキシシラン、シクロヘキシリトリク

ロロシラン、(シクロヘキシルメチル)トリクロロシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、3-クロロプロピルトリメチルシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルフェニルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジブチルメチルシラン、p-クロロフェニルトリメチルシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、クロロフェニルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリクロロシラン、(p-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン、クロロメチルベンタメチルジシロキサン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルジメチルシラン、クロロメチルジメチルフェニルシラン、クロロメチルジメチルイソプロポキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルシラン、2-クロロエチルメチルジクロロシラン、4-クロロブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルトリクロロシラン、n-ブチルトリクロロシラン、t-ブチルフェニルジクロロシラン、p-(t-ブチル)フェネチルトリクロロシラン、p-(t-ブチル)フェネチルジメチルクロロシラン、t-ブチルメチルジクロロシラン、n-ブチルメチルジクロロシラン、t-ブチルジフェニルメトキシシラン、t-ブチルジフェニルクロロシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、n-ブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルジクロロシラン、t-ブチルトリメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)メタン、1, 4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)エタン、1, 3-ビス(トリメチルシロキシ)1, 3-ジメチルジシロキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリエトキシシリス)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 3-ビス(トリクロロシリル)プロパン、ビス

(トリクロロシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリクロロシリル)ノナン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン、ビス(ベンタフルオロフェニル)ジメチルシラン、ビス(メチルジクロロシリル)ブタン、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(ジクロロメチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(クロロメチル)ジメチルシラン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)オクタン、1, 2-ビス(クロロジメチルシリル)ヘキサン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジロキシトリメチルシラン、ベンジルジメチルシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリス(トリメチルシリル)シラン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシジクロロシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(トリメチルシロキシ)クロロシラン、トリス(トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ジメチルジロキシクロロシラン、トリーノ-ブロピルクロロシラン、トリーノ-ブロピルシラン、トリス(2-クロロエトキシ)シラン、トリフェニルシラン、トリフェニルフルオロシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニルクロロシラン、トリオクチルシラン、トリメチルシリルトリフルオロアセート、トリメチルシリルバーフルオロー-1-ブタンスルフオネート、トリメチルクロロシラン、トリイソプロポキシシラン、トリイソプロピルクロロシラン、トリーノ-ヘキシルシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、トリフルオロメチルトリメチルシラン、トリフルオロメチルトリエチルシラン、トリエチルシラノール、トリメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0054】中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルシラン、トリエトキシシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラデシルトリクロロシラン、テトラ-ノ-ブトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、ブロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリクロロシラン、ブロピルメチルジクロロシラン、フェニルトリメチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェノキシトリク

ロロシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリクロロシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、n-オクチルメチルジクロロシラン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルジメチルクロロシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-n-オクチルシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルベンチルジクロロシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロロシラン、ヘキシリトリメトキシシラン、n-ヘキシリトリエトキシシラン、ヘキシリトリクロロシラン、ヘキシリメチルジクロロシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、n-ヘキサデシルトリクロロシラン、ヘキサクロロジシロキサン、n-ヘプチルトリクロロシラン、n-ヘプチルメチルジクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、ジフェニルシランジオール、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメチルシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルメチルシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、1,2-ジクロロエチルトリクロロシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルメチルジクロロシラン、デカメチルテトラシロキサン、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン、シクロヘキシリメチルジクロロシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン、3-クロロプロビルトリエトキシシラン、3-クロロプロビルトリクロロシラン、3-クロロプロビルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロビルメチルジクロロシラン、3-クロロプロビルジメチルメトキシシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルジメチルシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルメチルジクロロシラン、t-ブトキシトリメチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)エタン、1,3-ビス(トリメチルシロキシ)1,3-ジメチルジシロキサン、1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシジクロロシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(2-クロロエトキシ)シラン、トリフェニルシラン、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルエトキシシラン、トリメチル

クロロシラン、トリー-n-ヘキシリシランが挙げられる。

【0055】また、本発明に用いられる酸素原子を含むガスとしては、N<sub>2</sub>O、酸素、CO、CO<sub>2</sub>等を挙げができるが、中でも酸素ガスやN<sub>2</sub>Oが好適に用いられる。

【0056】(膜厚) 本発明においては、上記酸化珪素膜の膜厚が15nm～1000nm、特に30nm～400nmであることが好ましい。上記酸化珪素膜の厚さが、上述した範囲より薄い場合には、均一な酸化珪素膜とすることが困難であり、上述した範囲より厚い場合には、クラックが入りやすくなり、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに量産し難く生産効率が低下してコストが増大すること等の不具合が起こりやすくなるからである。

【0057】(はっ水性) 本発明においては、上記酸化珪素膜の表面における水との接触角が、測定温度23℃において、60°以上、中でも80°以上、特に100°以上であることが好ましい。この程度のはっ水性を有するものであれば、表面に水等が吸着することを防止することが可能となるため、積層フィルムのはっ水性向上させることができ、はっ水フィルムとして用いることも可能となるからである。

【0058】ここで、この水との接触角の測定方法は、協和界面化学社の接触角測定装置(型番CA-Z)を用いて求めた値である。すなわち、被測定対象物の表面上に、純水を一滴(一定量)滴下させ、一定時間経過後、顕微鏡やCCDカメラを用い水滴形状を観察し、物理的に接触角を求める方法を用い、この方法により測定された水との接触角を本発明における水との接触角とすることとする。

【0059】(その他) 本発明においては、上記酸化珪素膜を後述する基材上に形成する前に、基材表面に数ナノ程度の疎水性の膜を体積してもよい。基材表面に疎水性の膜を形成することにより、上記酸化珪素膜の密着性を向上させることができるからである。具体的には、熱CVD法により形成された自己組織化単分子膜等が挙げられる。例えば、材料としてオクタデシルトリメトキシシランやオクタデシルトリクロロシラン等の有機シランを使用して自己組織化単分子膜を形成することにより、両者の密着性やポリマー基材の平坦化を可能とすることができる。

【0060】B. 基材

次に、本発明の積層フィルムを構成する基材について説明する。

【0061】本発明の積層フィルムにおける基材は、有機材料で形成されたものであり、上述した酸化珪素膜を保持することができる材料であれば特に限定されるものではない。

【0062】具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン(PO)樹脂、
  - ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)、
  - ・ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン2、6-ナフタレート(PEN)等のポリエステル系樹脂、
  - ・ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系(PA)樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)等のポリビニルアルコール系樹脂、
  - ・ポリイミド(PI)樹脂、
  - ・ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、
  - ・ポリサルホン(PS)樹脂、
  - ・ポリエーテルサルホン(PES)樹脂、
  - ・ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、
  - ・ポリカーボネート(PC)樹脂、
  - ・ポリビニルブチラート(PVB)樹脂、
  - ・ポリアリレート(PAR)樹脂、
  - ・エチレン-四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、三フッ化塩化エチレン(PFA)、四フッ化エチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(FEP)、フッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニル(PVF)、パーカルオロエチレン-パーフロロプロピレン-パーフロロビニルエーテル-共重合体(EPA)等のフッ素系樹脂、
- 等を用いることができる。

【0063】また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、上記アクリルレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の1または2種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材として用いることも可能である。

【0064】上記に挙げた樹脂等を用いた本発明における基材は、特に限定されるものではないが、フィルム形状であることが好ましく、この場合未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【0065】本発明に用いられる基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイヤTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐

次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ(縦軸)方向、または基材の流れ方向と直角(横軸)方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することできるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2~10倍が好ましい。

【0066】基材は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。基材の厚さは、得られるガスバリアフィルムの用途によって異なるので一概には規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、3~188μmが好ましい。

【0067】また、本発明に用いられる基材は、中間層を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

#### 【0068】C. 積層フィルム

本発明における積層フィルムは、上述した有機材料からなる基板の表面に上述した酸化珪素膜を形成した積層フィルムである。

【0069】本発明においては、この積層フィルムの酸素透過率が $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、水蒸気透過率が $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないため、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や、電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。また、高度なバリア性から、ディスプレイ材料や、半導体材料の保護ようガスバリアフィルムとしても、好ましく用いることが可能となるからである。

【0070】ここで、本発明における酸素透過率は、酸素ガス透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 2/20)を用い、23°C、90%Rhの条件で測定したものである。また、水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置(MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、37.8°C、100%Rhの条件で測定したものである。

【0071】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0072】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0073】(成膜)酸化珪素膜を、容量結合型高周波プラズマCVDにより成膜した。まず、減圧手段により反応チャンバー(反応管)内を $1.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで真空にした。次いで、原料ガスを反応チャンバー内

に導入した。原料ガスとしては、有機珪素化合物としてテトラメチルシランを用い、酸素原子を含むガスとして酸素ガスを用いた。基材には $12\mu\text{m}$ -PETを使用した。

【0074】成膜初期段階では、テトラメチルシランのみを $10\text{ Pa}$ 、反応チャンバー内に導入した。プラズマ生成、原料分解には $13.56\text{ MHz}$ の高周波を用いた。成膜時間の増加とともにテトラメチルシラン分圧を連続的に減少させ、かわりに全圧が $10\text{ Pa}$ を維持するように酸素ガスを連続的に導入した。 $200\text{ W}$ の電力でシリカ膜を成膜した。途中、テトラメチルシラン分圧を $1\text{ Pa}$ 、酸素分圧を $9\text{ Pa}$ で5分間保持した。その後、テトラメチルシラン分圧を連続的に増加させ、一方、酸素分圧を減少させながら、かつチャンバー全圧を $10\text{ Pa}$ に保ったままで、成膜を持続した。最終的な分圧は、テトラメチルシラン $10\text{ Pa}$ のみである。

【0075】テトラメチルシラン分圧減少および増加(酸素にするとその逆の圧力変化)の速度は、 $2\text{ Pa}/\text{min}$ である。成膜中、基板表面温度は $100^\circ\text{C}$ 以下であった。膜厚は約 $400\text{ nm}$ であった。

【0076】(XPSによる評価)実施例で得た酸化珪素膜においては、両最表面近傍での炭素(C)検出量は、Siを100とすると200であった。一方、中心部での炭素検出量は検出限界の $0.1\text{ atom\%}$ 以下であった。その間の炭素検出量は成膜初期から中間保持までは、連続的に減少し、中間保持から成膜終了時までは連続的に増加した。酸素に関しては、反対の挙動を示した。酸素の検出量は、中間保持層(純粋シリカ層)では、Siを100とすると約200であった。

【0077】なお、XPSによる評価は、 $\text{Mg K}\alpha$ 使用、 $15\text{ kV}$ 、 $20\text{ mA}$ ( $300\text{ W}$ )、 $\text{Ar}^+$ イオンスパッタエッティング(深さ方向分析)という条件下で、XPS 220iXL(ESCALAB社製)を用いて測定された結果を用いた。

【0078】(OTR測定)酸素ガス透過率測定装置(MOCOM社製、OX-TRAN 2/20)を用い、 $23^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ の条件で測定したところ、実施

例のサンプルの酸素透過率は $0.8\text{ cc/m}^2/\text{day}$ であった。また、水蒸気透過率測定装置(MOCOM社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、 $37.8^\circ\text{C}$ 、 $100\%\text{RH}$ の条件で測定したところ、実施例のサンプルの水蒸気透過率は $0.9\text{ g/m}^2/\text{day}$ であった。

#### 【0079】

【発明の効果】本発明によれば、上記酸化珪素膜の外側の外表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されていることと、例として酸素原子やフッ素原子等のような疎水性の原子が含まれていることにより、膜表面における水の吸着性が低下し、膜のはっ水性を向上させることが可能となる。また、上記酸化珪素膜の基材側の内表面における酸素原子の濃度が、中心部における酸素原子の濃度に対して低くなるように形成されており、例として炭素原子やフッ素原子等の基材に対する密着性を向上させる原子を導入することも可能となり、これにより基材との接着性を向上させることができるとなる。また、内表面および外表面において、不純物が存在することから、シロキサンネットワークが部分的に切断されることにより、膜としてのフレキシビリティーが向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における酸化珪素膜の形成方法の一例を示す概略図である。

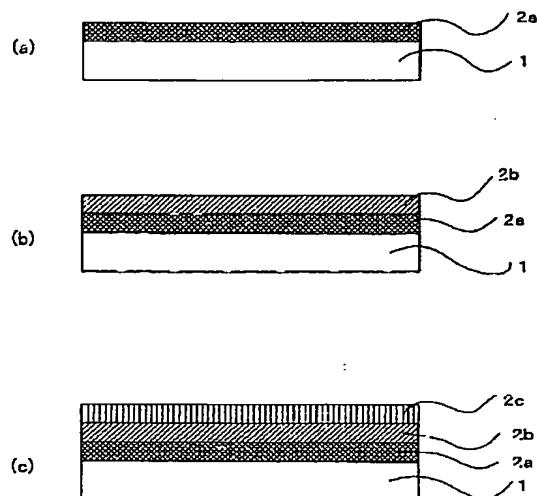
【図2】本発明における酸化珪素膜の形成方法の他の例を示す概略図である。

【図3】本発明における酸化珪素膜の形成方法の他の例を示す概略図である。

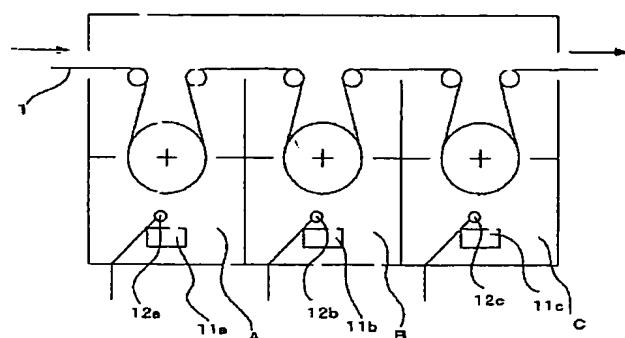
#### 【符号の説明】

- 1…基材
- 2…酸化珪素膜
- 11…ガス導入口
- 12…電極
- 21…ガス導入口
- 22…電極

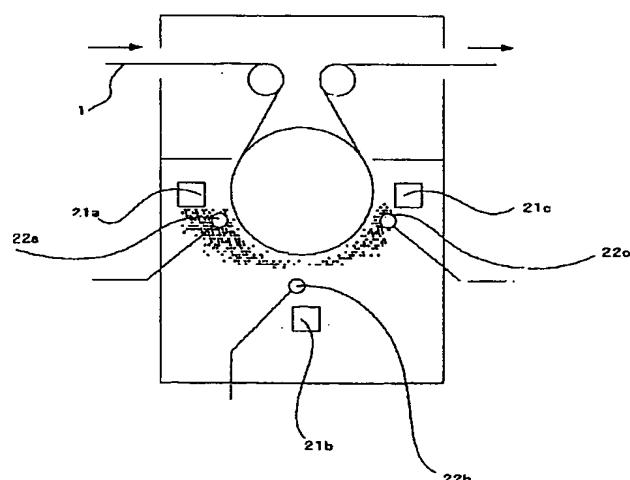
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高井 治  
愛知県名古屋市千種区鹿子殿十六丁目四番  
35号  
(72)発明者 杉村 博之  
愛知県名古屋市北区名城三丁目一番名城住  
宅9号棟609号  
(72)発明者 井上 泰志  
愛知県安城市里町七曲り十二番16

F ターム(参考) 4F100 AA20B AA20C AA36B AA36C  
AK01A BA02 BA03 BA06  
BA10B BA10C BA44B BA44C  
EH66 GB15 JA20 JB06 JD02  
JD03 JD04 JL11 JM02B  
JM02C  
4K030 BA44 CA07 CA12 JA01 LA01